

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-060602

(43)Date of publication of application : 26.02.2002

(51)Int.Cl.

C08L 67/03
C08K 3/00
C08K 3/04
C08K 3/34
C08L 53/00
C08L 53/02
C08L 69/00

(21)Application number : 2000-253635

(71)Applicant : TEIJIN CHEM LTD

(22)Date of filing : 24.08.2000

(72)Inventor : KIZAWA HIROMITSU
TAKASHIMA HIROBUMI

(54) THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a thermoplastic resin composition excellent in chemical resistance, heat resistance, low water absorbing property, impact strength and surface impact strength, and particularly a thermoplastic resin composition comprising an aromatic polyester resin and an aromatic polycarbonate resin and having heat resistance required for an exterior material for a vehicle to withstand on-line baking finish.

SOLUTION: The thermoplastic resin composition comprises 100 pts.wt. of the total of 50-99 pts.wt. of an aromatic polyester resin (component A) and 1-50 pts.wt. of an aromatic polycarbonate resin (component B), 0.5-30 pts.wt. of a block copolymer (component C) having a polyester block (component C-1) and an aromatic vinyl/ (hydrogenated) conjugated diene block (component C-2) and 0.1-20 pts.wt. of a crystal nucleating agent (component D).

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-60602 ✓

(P2002-60602A)

(43)公開日 平成14年2月26日 (2002. 2. 26)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマト* (参考)
C 0 8 L 67/03		C 0 8 L 67/03	4 J 0 0 2
C 0 8 K 3/00		C 0 8 K 3/00	
3/04		3/04	
3/34		3/34	
C 0 8 L 53/00		C 0 8 L 53/00	
審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 21 頁) 最終頁に続く			

(21)出願番号 特願2000-253635(P2000-253635)

(22)出願日 平成12年8月24日(2000. 8. 24)

(71)出願人 000215888

帝人化成株式会社

東京都千代田区内幸町1丁目2番2号

(72)発明者 鬼澤 大光

東京都千代田区内幸町1丁目2番2号 帝

人化成株式会社内

(72)発明者 高嶋 博文

東京都千代田区内幸町1丁目2番2号 帝

人化成株式会社内

(74)代理人 100077263

弁理士 前田 純博

Fターム(参考) 4J002 BP01Z BP03Y CF04W CG00X

DA037 DJ046 FD117 FD206

GN00

(54)【発明の名称】 熱可塑性樹脂組成物

(57)【要約】

【課題】 耐薬品性、耐熱性、低吸水性、衝撃強度、面衝撃強度に優れた熱可塑性樹脂組成物を提供することにより、殊に車両用外装材料に必要なオンライン焼付け塗装に耐え得る耐熱性を有した芳香族ポリエステル樹脂と芳香族ポリカーボネート樹脂とからなる熱可塑性樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 芳香族ポリエステル樹脂(A成分)50～99重量部、および芳香族ポリカーボネート樹脂(B成分)1～50重量部の合計100重量部に対し、ポリエステルブロック(C-1成分)および芳香族ビニルー(水添)共役ジエン型ブロック(C-2成分)を有するブロック共重合体(C成分)0.5～30重量部、および結晶核剤(D成分)0.1～20重量部を含んでなる熱可塑性樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 芳香族ポリエステル樹脂（A成分）50～99重量部、および芳香族ポリカーボネート樹脂（B成分）1～50重量部の合計100重量部に対し、ポリエステルブロック（C-1成分）および芳香族ビニルー（水添）共役ジエン型ブロック（C-2成分）を有するブロック共重合体（C成分）0.5～30重量部、および結晶核剤（D成分）0.1～20重量部を含んでなる熱可塑性樹脂組成物。

【請求項2】 更に芳香族ビニルー（水添）共役ジエン型ブロック共重合体（E成分）をA成分およびB成分の合計100重量部に対し、0.5～20重量部含んでなる請求項1に記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項3】 上記D成分が無機化合物である請求項1または2のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項4】 上記D成分が平均粒径0.05～2μmのタルクである請求項3に記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項5】 更に導電性フィラー（F成分）を、A成分およびB成分の合計100重量部に対し0.1～20重量部含んでなる請求項1～4のいずれか1項に記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項6】 上記F成分がアセチレンブラックおよびケッチェンブラックから選択される少なくとも1種である請求項5に記載の熱可塑性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は熱可塑性樹脂組成物に関する。更に詳しくは芳香族ポリエステル樹脂、芳香族ポリカーボネート樹脂、ポリエステルブロックおよび芳香族ビニルー（水添）共役ジエン型ブロックを有するブロック共重合体、および結晶核剤からなり、耐薬品性、耐熱性、低吸水性、衝撃強度、面衝撃強度に優れた熱可塑性樹脂組成物に関する。殊に本発明は、車両用外装材料に必要なオンライン焼付け塗装に耐え得る耐熱性を有した熱可塑性樹脂組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 芳香族ポリカーボネート樹脂や芳香族ポリエステル樹脂は、その耐熱性、耐衝撃性、寸法安定性などを生かして機械部品、自動車部品、電気・電子部品などの多くの用途に用いられている。

【0003】 一方で近年、自動車の外装材料においてプラスチック化の動きが再び活発化している。外装材料としてはフェンダー、バンパー、ドアパネル、ピラー、サイドプロテクター、サイドモール、各種スポイラー、ボンネット、ルーフパネル、トランクリッドなどが挙げられる。中でも、フェンダー、ドアパネル、ボンネット、ルーフパネル、およびトランクリッドなど、未だプラスチック化が不十分な外板において活発であり、特にフェンダーおよびドアパネルなどのいわゆる垂直外板において盛んとなっている。プラスチック化のメリットとして

は、軽量化が可能で、デザインの自由度が高められる点、およびモジュールアッセンブリー化によるコストダウンが可能になる点を挙げることができる。

【0004】 外装材料のプラスチック化をする場合の問題点として、その着色方法が挙げられる。着色方法としては（i）原着法（すなわちプラスチック材料自体を着色する）、（ii）着色フィルムを積層する方法、（iii）プラスチック部品のみ別工程で塗装する方法、および（iv）プラスチック部品を組み込んだ状態で車全体を塗装する方法（いわゆるオンライン塗装）などである。

【0005】 上記（i）の方法は外観が塗装に比較すると劣点がある。（ii）の方法は部品の耐久性など問題が生ずる場合がある。（iii）の方法はコストアップやわずかな色味の違いを生ずる場合がある。したがって現行最も好ましい方法としては（iv）のオンライン塗装方法が挙げられる。

【0006】 現状では自動車ボディパネルのうち、ボンネット、ルーフ、およびトランクリッドなどのいわゆる水平外板には極めて高い剛性が要求されることが多く、これらをプラスチック化することは困難である。したがってオンライン塗装する場合には、これら鋼板などの塗装条件（静電塗装および焼き付け）に適合するプラスチック材料とする必要がある。

【0007】 オンライン塗装における焼き付け温度は極めて高温である。特に近年は塗料によっては揮発性の低い媒体を使用し、より遠くからスプレー操作をするものがある。そのため、媒体を揮発するためにより高い温度が必要となっている。この操作の目的はムラのない塗装にある。

【0008】 したがって上記のオンライン塗装を可能とするためには、耐熱性の高い樹脂組成物が必要となる。しかしながら一方で、その耐熱性は一過性のものであり、定常的に必要ではないことに配慮する必要もある。

【0009】 プラスチック材料の自動車外板への応用は既に多くの実績がある。代表例としては不飽和ポリエステル樹脂に代表される熱硬化性樹脂をガラスファイバーなどで強化したFRP部材が挙げられる。しかしながらかかる部材はリサイクル性の問題があり、製造台数が少ない車種に限定されているのが現状である。

【0010】 熱可塑性樹脂の代表例としては、GE社が製造しているNORYL GTX（商品名）シリーズを挙げることができる。かかる熱可塑性樹脂はポリアミド樹脂と変性ポリフェニレンエーテル樹脂のポリマーアロイを主たる成分とするものである。NORYL GTXシリーズはポリアミド樹脂の高靱性および高耐熱性と、変性ポリフェニレンエーテル樹脂の高寸法精度および高耐熱性を生かしたポリマーアロイである。

【0011】 一方でNORYL GTXシリーズはポリアミド樹脂を主成分とするため吸水による寸法の経時変

3

化が問題となる場合もある。自動車外装材料は大きなものであるため、それを見越した設計をすると部品の間の隙間が大きくなり、見栄えを損ねる場合が生ずる。特に外板の場合には問題とされやすい。

【0012】芳香族ポリエステル樹脂と芳香族ポリカーボネートとのポリマーアロイも、自動車外装材料として既に多くの提案がされている。これらは上記の吸水による寸法の経時変化が極めて少ない。

【0013】特開昭63-132961号公報には、芳香族ポリカーボネート、ポリブチレンテレフタレート、弾性共重合体、タルクなどの充填剤、および特定のカーボンブラックからなる樹脂組成物が記載されている。

【0014】特開昭63-264659号公報には、芳香族ポリカーボネート、ポリテトラメチレンテレフタレート、ブタジエン系グラフト共重合体、カーボン繊維、およびカーボンブラックからなる熱可塑性樹脂組成物が記載されている。

【0015】特開平1-204962号公報には、芳香族ポリカーボネート、ポリブチレンテレフタレート、ゴム含有熱可塑性樹脂、ポリオレフィン、および特定のカーボンブラックからなる樹脂組成物が記載されている。

【0016】しかしながら、従来より高い温度でのオンライン塗装に耐え、耐衝撃性も良好な樹脂組成物を得るためには、更なる改良が必要であった。

【0017】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、耐薬品性、耐熱性、低吸水性、衝撃強度、面衝撃強度に優れた熱可塑性樹脂組成物を提供することであり、殊に車両用外装材料に必要なオンライン焼付け塗装に耐え得る耐熱性を有した芳香族ポリエステル樹脂と芳香族ポリカーボネート樹脂とからなる熱可塑性樹脂組成物を提供することにある。

【0018】本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、芳香族ポリエステル樹脂、芳香族ポリカーボネート樹脂、ポリエステルブロックおよび芳香族ビニル（水添）共役ジエン型ブロックを有するブロック共重合体、および結晶核剤からなる熱可塑性樹脂組成物が、上記課題を解決できることを見出し、本発明に到達した。

【0019】

【課題を解決するための手段】本発明は芳香族ポリエステル樹脂（A成分）50～99重量部、および芳香族ポリカーボネート樹脂（B成分）1～50重量部の合計100重量部に対し、ポリエステルブロック（C-1成分）および芳香族ビニル（水添）共役ジエン型ブロック（C-2成分）を有するブロック共重合体（C成分）0.5～30重量部、および結晶核剤（D成分）0.1～20重量部を含んでなる熱可塑性樹脂組成物にかかるものである。

【0020】本発明は、好ましくは更に芳香族ビニル

4

（水添）共役ジエン型ブロック共重合体（E成分）をA成分およびB成分の合計100重量部に対し、0.5～20重量部含んでなる熱可塑性樹脂組成物に関するものである。

【0021】本発明は、更に好適には、上記の熱可塑性樹脂組成物に導電性フィラーをA成分およびB成分の合計100重量部に対し、0.5～20重量部含んでなる熱可塑性樹脂組成物に関するものである。以下で更に各成分に関する説明を行い、本発明をより詳細に説明する。

【0022】本発明のA成分である芳香族ポリエステル樹脂は、芳香族ジカルボン酸とジオール、またはそのエステル誘導体とを主成分とする縮合反応により得られる重合体ないしは共重合体である。

【0023】芳香族ジカルボン酸としてはジカルボン酸としては、テレフタル酸、イソフタル酸、2-クロロテレフタル酸、2,5-ジクロロテレフタル酸、2-メチルテレフタル酸、4,4-スチルベンジカルボン酸、4,4'-ビフェニルジカルボン酸、4,4'-ビフェニルメタンジカルボン酸、オルトフタル酸、1,5-ナフタレンジカルボン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、2,5-アントラセンジカルボン酸、ビス安息香酸、ビス（p-カルボキシフェニル）メタン、2,6-アントラセンジカルボン酸、4,4'-ビフェニルエーテルジカルボン酸、4,4'-ビフェニルスルホンジカルボン酸、1,2-ビス（フェノキシ）エタン-4,4'-ジカルボン酸、4,4'-ビフェニルイソプロピリレンジカルボン酸、4,4'-p-ターフェニレンジカルボン酸、2,5-ピリジンジカルボン酸などの芳香族ジカルボン酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、ドデカン二酸、1,3-シクロヘキサンジカルボン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸などの脂肪族ジカルボン酸および脂環族ジカルボン酸を挙げることができる。これら共重合可能なジカルボン酸は単独でも、2種類以上混合しても用いることができる。等の芳香族ジカルボン酸が好適に用いられ、特にテレフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸が好ましく使用できる。

【0024】また本発明の芳香族ポリエステル樹脂の成分であるジオールとしては、エチレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロパンジオール、2,2-ジメチル-1,3-プロパンジオール、トランス-またはシス-2,2,4,4-テトラメチル-1,3-シクロブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、1,4-シクロヘキサンジメタノール、1,3-シクロヘキサンジメタノール、デカメチレングリコール、シクロヘキサンジオール、p-キシレンジオール、ビスフェノールAなどを挙げるができる。更に少量であれば、分子量400～6,000の長鎖ジオール、すなわちポリエチレングリ

コール、ポリー 1, 3-プロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等を 1 種以上共重合してもよい。これら共重合可能なグリコールは単独でも、2 種類以上を混合しても用いることができる。

【0025】具体的な芳香族ポリエステル樹脂としては、ポリエチレンテレフタレート (PET)、ポリプロピレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート (PBT)、ポリヘキシレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート (PEN)、ポリブチレンナフタレート (PBN)、ポリエチレン-1, 2-ビス (フェノキシ) エタン-4, 4'-ジカルボキシレートなどの他、
10 ポリエチレンイソフタレート/テレフタレート、ポリブチレンテレフタレート/イソフタレートなどのような共重合ポリエステルが挙げられる。

【0026】また本発明に使用される芳香族ポリエステル樹脂の末端基構造は特に限定されるものではなく、末端基における水酸基とカルボキシル基の割合がほぼ同量の場合以外に、一方の割合が多い場合であってもよい。またかかる末端基に対して反応性を有する化合物を反応
20 させる等により、それらの末端基が封止されているものであってもよい。

【0027】本発明に使用される芳香族ポリエステル樹脂の製造方法については、常法に従い、チタン、ゲルマニウム、アンチモン等を含有する重縮合触媒の存在下に、加熱しながらジカルボン酸成分と前記ジオール成分とを重合させ、副生する水または低級アルコールを系外に排出することにより行われる。例えば、ゲルマニウム系重縮合触媒としては、ゲルマニウムの酸化物、水酸化物、ハロゲン化物、アルコール、フェノール等が例示でき、更に具体的には、酸化ゲルマニウム、水酸化ゲルマニウム、四塩化ゲルマニウム、テトラメトキシゲル
30 マニウム等が例示できる。

【0028】また本発明では、従来公知の重縮合の前段階であるエステル交換反応において使用される、マンガ
ン、亜鉛、カルシウム、マグネシウム等の化合物を併せて使用でき、およびエステル交換反応終了後にリン酸または亜リン酸の化合物等により、かかる触媒を失活させて重縮合することも可能である。

【0029】芳香族ポリエステルの製造方法は、バッチ式、連続重合式のいずれの方法をとることも可能であ
40 る。

【0030】更に本発明において好ましく使用できる芳香族ポリエステル樹脂としては、ポリブチレンテレフタレートが好適に使用される。

【0031】本発明のポリブチレンテレフタレートとは、テレフタル酸あるいはその誘導体と、1, 4-ブタンジオールあるいはその誘導体とから重縮合反応により得られる樹脂であるが、上述のとおり他のジカルボン酸および/または 1, 4-ブタンジオール以外のアルキレングリコール成分を共重合したものを含む。
50

【0032】ポリブチレンテレフタレートの末端基構造は上記と同様、特に限定されるものではないが、より好ましいのは末端カルボキシル基が末端水酸基に比較して少ないものである。

【0033】また製造方法についても上記の各種方法を取り得るが好ましくは次のものである。製造方法としては、連続重合式のものがより好ましい。これはその品質安定性が高く、またコスト的にも有利なためである。更に重縮合触媒としては有機チタン化合物を用いることが好ましい。これはポリカーボネート樹脂とのエステル交換
10 反応などへの影響が少ない傾向にあるからである。

【0034】かかる有機チタン化合物としては、好ましい具体例としてチタントトラブトキシド、チタンイソプロポキシド、珪酸チタン、酢酸チタン、安息香酸チタン、トリメリット酸チタン、テトラブチルチタネートと無水トリメリット酸との反応物などを挙げることができる。有機チタン化合物の使用量は、そのチタン原子がポリブチレンテレフタレートを構成する酸成分に対し、3
20 ~12mg 原子%となる割合が好ましい。

【0035】本発明の芳香族ポリエステル樹脂の分子量については特に制限されないが、 α -クロロフェノールを溶媒として 35℃で測定した固有粘度が 0.6~1.5 であるのが好ましく、特に好ましくは 0.6~1.2 である。

【0036】本発明の B 成分である芳香族ポリカーボネート樹脂について以下に説明する。本発明で使用する芳香族ポリカーボネート樹脂とは、通常二価フェノールとカーボネート前駆体とを界面重縮合法、溶融エステル交換法で反応させて得られたものの他、カーボネートプレ
30 ポリマーを固相エステル交換法により重合させたもの、または環状カーボネート化合物の開環重合法により重合させて得られるものである。

【0037】ここで使用される二価フェノールの代表的な例としては、ハイドロキノン、レゾルシノール、4, 4'-ジヒドロキシジフェニル、ビス (4-ヒドロキシフェニル) メタン、ビス { (4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチル) フェニル } メタン、1, 1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) エタン、1, 1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) -1-フェニルエタン、2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン (通称ビスフェノール A)、2, 2-ビス { (4-ヒドロキシ-3-メチル) フェニル } プロパン、2, 2-ビス { (4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチル) フェニル } プロパン、2, 2-ビス { (3-イソプロピル-4-ヒドロキシ) フェニル } プロパン、2, 2-ビス { (4-ヒドロキシ-3-フェニル) フェニル } プロパン、2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) ブタン、2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) -3-メチルブタン、2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) -3, 3-ジメチルブタン、2, 4-
50 -ビス (4-ヒドロキシフェニル) -2-メチルブタ

ン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ペンタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-4-メチルペンタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-4-イソプロピルシクロヘキサン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、9, 9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン、9, 9-ビス{(4-ヒドロキシ-3-メチル)フェニル}フルオレン、 α , α' -ビス(4-ヒドロキシフェニル)-*o*-ジイソプロピルベンゼン、 α , α' -ビス(4-ヒドロキシフェニル)-*m*-ジイソプロピルベンゼン、 α , α' -ビス(4-ヒドロキシフェニル)-*p*-ジイソプロピルベンゼン、1, 3-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-5, 7-ジメチルアダマンタン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホキシド、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィド、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルケトン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルエーテルおよび4, 4'-ジヒドロキシジフェニルエステル等があげられ、これらは単独または2種以上を混合して使用できる。

【0038】なかでもビスフェノールA、2, 2-ビス{(4-ヒドロキシ-3-メチル)フェニル}プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3-メチルブタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3, 3-ジメチルブタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-4-メチルペンタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサンおよび α , α' -ビス(4-ヒドロキシフェニル)-*m*-ジイソプロピルベンゼンからなる群より選ばれた少なくとも1種のビスフェノールより得られる単独重合体または共重合体が好ましい。

【0039】特に(1)ビスフェノールAの単独重合体、および(2)1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサンと、ビスフェノールA、2, 2-ビス{(4-ヒドロキシ-3-メチル)フェニル}プロパンまたは α , α' -ビス(4-ヒドロキシフェニル)-*m*-ジイソプロピルベンゼンとの共重合体が好ましく使用される。

【0040】上記(1)の場合には、耐衝撃性優れる点が好ましい。一方(2)の場合には、制振性が良好である。自動車外装材料に制振性が求められる場合もある。中でも特に好ましいのはビスフェノールAの単独重合体の芳香族ポリカーボネート樹脂である。

【0041】カーボネート前駆体としてはカルボニルハライド、カーボネートエステルまたはハロホルメート等が使用され、具体的にはホスゲン、ジフェニルカーボネートまたは二価フェノールのジハロホルメート等が挙げられる。

【0042】上記二価フェノールとカーボネート前駆体を界面重縮合法または熔融エステル交換法によって反応させてポリカーボネート樹脂を製造するに当っては、必要に応じて触媒、末端停止剤、二価フェノールが酸化するのを防止するための酸化防止剤等を使用してもよい。またポリカーボネート樹脂は三官能以上の多官能性芳香族化合物を共重合した分岐ポリカーボネート樹脂であっても、芳香族または脂肪族の二官能性カルボン酸を共重合したポリエステルカーボネート樹脂であってもよく、また、得られたポリカーボネート樹脂の2種以上を混合した混合物であってもよい。

【0043】三官能以上の多官能性芳香族化合物としては、フロログルシン、フロログルシド、または4, 6-ジメチル-2, 4, 6-トリス(4-ヒドロキシフェニル)ヘプテン-2, 2, 4, 6-トリメチル-2, 4, 6-トリス(4-ヒドロキシフェニル)ヘプタン、1, 3, 5-トリス(4-ヒドロキシフェニル)ベンゼン、1, 1, 1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、1, 1, 1-トリス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)エタン、2, 6-ビス(2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-4-メチルフェノール、4-{4-[1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エチル]ベンゼン}- α , α -ジメチルベンジルフェノール等のトリスフェノール、テトラ(4-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(2, 4-ジヒドロキシフェニル)ケトン、1, 4-ビス(4, 4-ジヒドロキシトリフェニルメチル)ベンゼン、またはトリメリット酸、ピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸およびこれらの酸クロライド等が挙げられ、中でも1, 1, 1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、1, 1, 1-トリス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)エタンが好ましく、特に1, 1, 1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタンが好ましい。

【0044】かかる分岐ポリカーボネート樹脂を生ずる多官能性化合物を含む場合、かかる割合は、芳香族ポリカーボネート全量中、0.001~1モル%、好ましくは0.005~0.5モル%、特に好ましくは0.01~0.3モル%である。また特に熔融エステル交換法の場合、副反応として分岐構造が生ずる場合があるが、かかる分岐構造量についても、芳香族ポリカーボネート全量中、0.001~1モル%、好ましくは0.005~0.5モル%、特に好ましくは0.01~0.3モル%であるものが好ましい。尚、かかる割合については¹H-NMR測定により算出することが可能である。

【0045】界面重縮合法による反応は、通常二価フェノールとホスゲンとの反応であり、酸結合剤および有機溶媒の存在下に反応させる。酸結合剤としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物またはピリジン等のアミン化合物が用いられる。

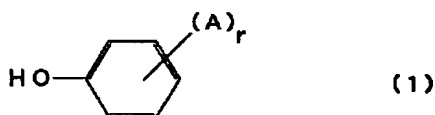
50 有機溶媒としては、例えば塩化メチレン、クロロベンゼ

ン等のハロゲン化炭化水素が用いられる。また、反応促進のために例えばトリエチルアミン、テトラ-*n*-ブチルアンモニウムブロマイド、テトラ-*n*-ブチルホスホニウムブロマイド等の第三級アミン、第四級アンモニウム化合物、第四級ホスホニウム化合物等の触媒を用いることもできる。その際、反応温度は通常0~40℃、反応時間は10分~5時間程度、反応中のpHは9以上に保つのが好ましい。

【0046】また、かかる重合反応において、通常末端停止剤が使用される。かかる末端停止剤として単官能フェノール類を使用することができる。単官能フェノール類は末端停止剤として分子量調節のために一般的に使用され、かかる単官能フェノール類としては、一般にはフェノールまたは低級アルキル置換フェノールであって、下記一般式(1)で表される単官能フェノール類を示すことができる。

【0047】

【化1】



【0048】(式中、Aは水素原子または炭素数1~9の直鎖または分岐のアルキル基あるいはフェニル基置換アルキル基であり、rは1~5、好ましくは1~3の整数である。)

【0049】上記単官能フェノール類の具体例としては、例えばフェノール、*p*-tert-ブチルフェノール、*p*-クミルフェノールおよびイソオクチルフェノールが挙げられる。また、末端停止剤は単独または2種以上混合して使用してもよい。

【0050】溶融エステル交換法による反応は、通常二価フェノールとカーボネートエステルとのエステル交換反応であり、不活性ガスの存在下に二価フェノールとカーボネートエステルとを加熱しながら混合して、生成するアルコールまたはフェノールを留出させる方法により行われる。反応温度は生成するアルコールまたはフェノールの沸点等により異なるが、通常120~350℃の範囲である。反応後期には系を1.33×10³~13.3Pa程度に減圧して生成するアルコールまたはフェノールの留出を容易にさせる。反応時間は通常1~4時間程度である。

【0051】カーボネートエステルとしては、置換されていてもよい炭素数6~10のアリール基、アラルキル基あるいは炭素数1~4のアルキル基などのエステルが挙げられる。具体的にはジフェニルカーボネート、ビス(クロロフェニル)カーボネート、ジナフチルカーボネート、ビス(ジフェニル)カーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジブチルカーボネートなどが挙げられ、なかでもジフェニルカーボネートが

好ましい。

【0052】また、重合速度を速めるために重合触媒を用いることができ、かかる重合触媒としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、二価フェノールのナトリウム塩、カリウム塩等のアルカリ金属化合物、水酸化カルシウム、水酸化バリウム、水酸化マグネシウム等のアルカリ土類金属化合物、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルアミン、トリエチルアミン等の含窒素塩基性化合物、アルカリ金属やアルカリ土類金属のアルコキシド類、アルカリ金属やアルカリ土類金属の有機酸塩類、亜鉛化合物類、ホウ素化合物類、アルミニウム化合物類、珪素化合物類、ゲルマニウム化合物類、有機スズ化合物類、鉛化合物類、オスミウム化合物類、アンチモン化合物類、マンガン化合物類、チタン化合物類、ジルコニウム化合物類などの通常エステル化反応、エステル交換反応に使用される触媒を用いることができる。触媒は単独で使用してもよいし、2種以上を組み合わせ使用してもよい。これらの重合触媒の使用量は、原料の二価フェノール1モルに対し、好ましくは1×10⁻⁸~1×10⁻³当量、より好ましくは1×10⁻⁷~5×10⁻⁴当量の範囲で選ばれる。

【0053】また、かかる重合反応において、フェノール性の末端基を減少するために、重縮反応の後期あるいは終了後に、例えばビス(クロロフェニル)カーボネート、ビス(プロモフェニル)カーボネート、ビス(ニトロフェニル)カーボネート、ビス(フェニルフェニル)カーボネート、クロロフェニルフェニルカーボネート、プロモフェニルフェニルカーボネート、ニトロフェニルフェニルカーボネート、フェニルフェニルカーボネート、メトキシカルボニルフェニルフェニルカーボネートおよびエトキシカルボニルフェニルフェニルカーボネート等の化合物を加えることができる。なかでも2-クロロフェニルフェニルカーボネート、2-メトキシカルボニルフェニルフェニルカーボネートおよび2-エトキシカルボニルフェニルフェニルカーボネートが好ましく、特に2-メトキシカルボニルフェニルフェニルカーボネートが好ましく使用される。

【0054】さらにかかる重合反応において触媒の活性を中和する失活剤を用いることが好ましい。この失活剤の具体例としては、例えばベンゼンスルホン酸、*p*-トルエンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸メチル、ベンゼンスルホン酸エチル、ベンゼンスルホン酸ブチル、ベンゼンスルホン酸オクチル、ベンゼンスルホン酸フェニル、*p*-トルエンスルホン酸メチル、*p*-トルエンスルホン酸エチル、*p*-トルエンスルホン酸ブチル、*p*-トルエンスルホン酸オクチル、*p*-トルエンスルホン酸フェニルなどのスルホン酸エステル；さらに、トリフルオロメタンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、スルホン化ポリスチレン、アクリル酸メチル-スルホン化スチレ

ン共重合体、ドデシルベンゼンスルホン酸-2-フェニル-2-プロピル、ドデシルベンゼンスルホン酸-2-フェニル-2-ブチル、オクチルスルホン酸テトラブチルホスホニウム塩、デシルスルホン酸テトラブチルホスホニウム塩、ベンゼンスルホン酸テトラブチルホスホニウム塩、ドデシルベンゼンスルホン酸テトラエチルホスホニウム塩、ドデシルベンゼンスルホン酸テトラブチルホスホニウム塩、ドデシルベンゼンスルホン酸テトラヘキシルホスホニウム塩、ドデシルベンゼンスルホン酸テトラオクチルホスホニウム塩、デシルアンモニウムブチルサルフェート、デシルアンモニウムデシルサルフェート、ドデシルアンモニウムメチルサルフェート、ドデシルアンモニウムエチルサルフェート、ドデシルメチルアンモニウムメチルサルフェート、ドデシルジメチルアンモニウムテトラデシルサルフェート、テトラデシルジメチルアンモニウムメチルサルフェート、テトラメチルアンモニウムヘキシルサルフェート、デシルトリメチルアンモニウムヘキサデシルサルフェート、テトラブチルアンモニウムドデシルベンジルサルフェート、テトラエチルアンモニウムドデシルベンジルサルフェート、テトラメチルアンモニウムドデシルベンジルサルフェート等の化合物を挙げることができるが、これらに限定されない。これらの化合物を二種以上併用することもできる。

【0055】失活剤の中でもホスホニウム塩もしくはアンモニウム塩型のものが好ましい。かかる触媒の量としては、残存する触媒1モルに対して0.5~50モルの割合で用いるのが好ましく、また重合後のポリカーボネート樹脂に対し、0.01~500ppmの割合、より好ましくは0.01~300ppm、特に好ましくは0.01~100ppmの割合で使用する。

【0056】ポリカーボネート樹脂の分子量は特定されないが、分子量が10,000未満であると強度などが低下し、50,000を超えると成形加工性が低下するようになるので、粘度平均分子量で表して10,000~50,000のものが好ましく、15,000~40,000のものがより好ましく、更に好ましくは20,000~35,000である。また、芳香族ポリカーボネート樹脂の2種以上を混合しても差し支えない。この場合粘度平均分子量が上記範囲外である芳香族ポリカーボネート樹脂とを混合することも当然に可能である。

【0057】特に粘度平均分子量が50,000を超える芳香族ポリカーボネート樹脂との混合物はその高いエントロピー弾性に由来する特性（ドリップ防止特性、ドロウダウン特性、およびジェットング改良などの溶融特性を改良する特性）を発揮するものであるため好ましいものである。本発明の好適な用途である自動車外装材料は、大型の成形品であるためジェットングなどの成形不良が発生しやすい。より好ましくは粘度平均分子量が80,000以上の芳香族ポリカーボネート樹脂との

混合物であり、更に好ましくは100,000以上の粘度平均分子量を有する芳香族ポリカーボネート樹脂との混合物である。すなわちGPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）などの方法により2ピーク以上の分子量分布を有するものが好ましく使用できる。

【0058】本発明でいう粘度平均分子量はまず次式にて算出される比粘度を塩化メチレン100mlに芳香族ポリカーボネート樹脂0.7gを20℃で溶解した溶液からオストワルド粘度計を用いて求め、

$$10 \quad \text{比粘度} (\eta_{SP}) = (t - t_0) / t_0$$

〔 t_0 は塩化メチレンの落下秒数、 t は試料溶液の落下秒数〕

求められた比粘度を次式にて挿入して粘度平均分子量Mを求める。

$$\eta_{SP}/c = [\eta] + 0.45 \times [\eta]^2 c \quad (\text{但し } [\eta] \text{ は極限粘度})$$

$$[\eta] = 1.23 \times 10^{-4} M^{0.83}$$

$$c = 0.7$$

【0059】本発明でのC成分は、ポリエステルブロック（C-1成分）と芳香族ビニル（水添）共役ジエン型ブロック（C-2成分）とを有するブロック共重合体である（以下単に“ブロック共重合体（C成分）”と称する場合がある）。またここで「（水添）共役ジエン型ブロック」の表記は、水添していない共役ジエン型ブロックおよび水添された共役ジエン型ブロックのいずれも選択できることを示し、また部分水添共役ジエン型ブロックも選択できることを示すものである。更に「共役ジエン型」とは、共役ジエンモノマー以外のモノマーを使用した場合であっても、得られたポリマーが共役ジエンポリマーや水添共役ジエンポリマーと同一の構造となる場合も含むことを示すものである。

【0060】本発明のブロック共重合体（C成分）としては、例えば1個のポリエステルブロック（C-1成分）と1個の芳香族ビニル（水添）共役ジエン型ブロック（C-2成分）が結合しているジブロック共重合体、1個のC-1成分を挟んでその両側にそれぞれ1個のC-2成分が結合しているトリブロック共重合体、1個のC-2成分を挟んでその両側にそれぞれ1個のC-1成分が結合しているトリブロック共重合体、C-1成分とC-2成分が交互に合計で4個またはそれ以上の個数で結合しているポリブロック共重合体などの1種または2種以上からなるものを挙げることができる。

【0061】本発明のC成分のポリエステルブロック（C-1成分）は、A成分で挙げた芳香族ポリエステル樹脂からなる重合体ブロックを挙げることができる。例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンナフタレート、ポリ-1,4-シクロヘキサジメチレンテレフタレート、ポリカプロラクトン、p-ヒドロキシ安息香酸系ポリエステル、ポリアリレートなどのポリ

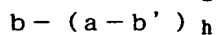
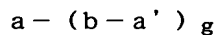
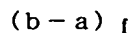
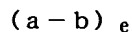
エステル系重合体から誘導される重合体ブロックを挙げることができる。このうち、A成分やB成分との相溶性の観点から、C-1成分は、ポリエチレンテレフタレートおよびポリブチレンテレフタレートのうちの少なくとも一方から誘導される重合体ブロックであることが好ましい。特に好ましくはポリブチレンテレフタレートから誘導される重合体ブロックである。

【0062】本発明のC成分におけるC-1成分は、その全構造単位に基づいて30モル%以下であれば必要に応じて基本構造を構成するジカルボン酸単位以外のジカルボン酸および/または基本構造を構成するジオール単位以外の他のジオール単位を有してもよい。

【0063】また、本発明のC-1成分はフェノール/テトラクロロエタン(重量比=1/1)混合溶媒中、25℃で測定した時の極限粘度が0.3~1.5の範囲にある芳香族ポリエステルから誘導されたものであることが好ましい。

【0064】本発明のC-2成分は、(i)芳香族ビニル化合物単位から主としてなる重合体ブロック(q1)、または芳香族ビニル化合物単位から主としてなる重合体ブロック(q1)および1,2-結合量が30%未満のポリブタジエンブロック(q2)からなる重合体ブロックの何れかからなる重合体ブロック(qa)と、ポリイソブレンブロック(q3)、1,2-結合量が30~80%のポリブタジエンブロック(q4)およびイソブレン/ブタジエン共重合ブロック(q5)からなる群から選ばれる少なくとも1種からなる重合体ブロック(qb)からなる芳香族ビニル系ブロック共重合体およびこれらを水添してなる芳香族ビニル系ブロック共重合体(qα)、および(ii)芳香族ビニル化合物単位から主としてなる重合体ブロック(qc)とポリイソブレンブロック(qd)とからなる芳香族ビニル系ブロック共重合体(qβ)のうちの少なくとも1種から誘導されるものである。

【0065】本発明のC-2成分を構成し得る重合体ブロック(qa)と重合体ブロック(qb)とからなる芳香族ビニル系ブロック共重合体(qα)から誘導される芳香族ビニル系ブロック(Qα)のブロック構造の例としては、下記の一般式~で表されるものを挙げることができる。

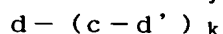
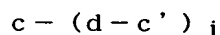


(上記式中、aおよびa'はそれぞれ重合体ブロック(qa)を示し、bおよびb'はそれぞれ重合体ブロック(qb)を示し、e、f、gおよびhはそれぞれ独立して1以上の整数を示す。)

【0066】上記一般式~で表される芳香族ビニル系ブロック(Qα)における反復数e、f、gおよびh

はそれぞれ任意に決めることができるが、通常1~5の範囲内の整数であることが好ましい。そして芳香族ビニル系ブロック(Qα)としては、上記した一般式~で表される芳香族ビニル系ブロックのうちでも、上記の一般式においてe=1である式:a-bで表される芳香族ビニル系ブロックまたは上記の一般式においてg=1である式:a-b-a'で表される付加重合系トリブロックがより好ましい。

【0067】また、本発明のC-2成分を構成し得る、芳香族ビニル重合体ブロック(qc)とポリイソブレンブロック(qd)とからなる芳香族ビニル系ブロック共重合体(qβ)から誘導される芳香族ビニル系ブロック(Qβ)のブロック構造の例としては下記の一般式またはで表されるものを挙げることができる。



(上記式中、cおよびc'はそれぞれ芳香族ビニル重合体ブロック(qc)を示し、dおよびd'はそれぞれポリイソブレンブロック(qd)を示し、jおよびkはそれぞれ独立して1以上の整数を示す。)

【0068】上記の一般式またはで表される芳香族ビニル系ブロック(Qβ)におけるjおよびkはそれぞれ任意に決めることができるが通常、1~5の範囲内の整数であるのが好ましい。そして、上記した一般式またはで表される芳香族ビニル系ブロック(Qβ)のうちでも、一般式においてj=1である式c-d-c'で表される芳香族ビニル系トリブロックまたは上記の一般式においてk=1である式d-c-d'で表される芳香族ビニル系トリブロックであることがより好ましい。

【0069】芳香族ビニル系ブロック(Qα)を構成する重合体ブロック(q1)および芳香族ビニル系ブロック(Qβ)を構成する芳香族ビニル重合体ブロック(qc)において、それらの芳香族ビニル化合物単位を形成する芳香族ビニル化合物としては、スチレン、α-メチルスチレン、o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、ビニルナフタレン、ビニルアントラセンなどを挙げることができる。そのうち後述するD成分との相溶性の面より、かかる芳香族ビニル化合物としてはスチレン、α-メチルスチレンから選択される1種または2種で構成されているのが好ましく、このうち、スチレンから構成されているものが特に好ましい。

【0070】また、芳香族ビニル系ブロック(Qα)における重合体ブロック(qa)の構成ブロックとなり得るポリブタジエンブロック(q2)は、そのポリブタジエンブロックにおける1,2-結合量が30%未満であることが好ましく、25%以下であるのがより好ましい。また、ポリブタジエンブロック(q2)は不飽和結合の一部または全部、好ましくは90%以上が水素添加

されているポリブタジエンブロックであるものがより好ましい。耐油性などの点で有利だからである。ポリブタジエンブロック (q 2) を構成するポリブタジエンは、好ましくはその 30 モル%未満、より好ましくは 25 モル%以下がビニルエチレン基 (1, 2-結合のブタジエン単位) であり、残りが 2-ブテン-1, 4-ジイル基 (1, 4-結合のブタジエン単位) である。

【0071】また、芳香族ビニル系ブロック (Q α) における重合体ブロック (q b) の構成ブロックとなり得るポリイソブレンブロック (q 3) は、イソブレンに由来する単位として、2-メチル-2-ブテン-1, 4-ジイル基 (1, 4-結合のイソブレン単位)、イソプロペニルエチレン基 (3, 4-結合のイソブレン単位) および 1-メチル-1-ビニルエチレン基 (1, 2-結合のイソブレン単位) からなる群より選ばれる少なくとも一種からなるものである。

【0072】ポリイソブレンブロック (q 3) も、ポリイソブレンの不飽和結合の一部または全部が水素添加されている重合体ブロックであることが好ましい。

【0073】芳香族ビニル系ブロック (Q α) における重合体ブロック (q b) の構成ブロックとなり得るポリブタジエンブロック (q 4) は、そのポリブタジエンブロックにおける 1, 2-結合量が好ましくは 30~80 %、より好ましくは 35~60 % のものである。更に好ましくは不飽和結合の一部または全部が水素添加されているポリブタジエンブロックである。水素添加が好ましい理由としては同様に耐油性の向上などを挙げることができる。

【0074】ポリブタジエンブロック (q 4) を構成するポリブタジエンは、好ましくはその 30~80 モル%、より好ましくは 35~60 モル%がビニルエチレン基 (1, 2-結合のブタジエン単位) であり、好ましくは 70~20 モル%、より好ましくは 65~40 モル%が 2-ブテン-1, 4-ジイル基 (1, 4-結合のブタジエン単位) である。

【0075】また、芳香族ビニル系ブロック (Q α) における重合体ブロック (q b) の構成ブロックとなり得るイソブレン/ブタジエン共重合体ブロック (q 5) は、イソブレンに由来する単位およびブタジエンに由来する単位から主としてなっているイソブレン/ブタジエン共重合体である。更に好ましくはその不飽和結合の一部または全部が水素添加されている共重合体ブロックである。

【0076】イソブレン/ブタジエン共重合体ブロック (q 5) においては、イソブレンに由来する単位は、2-メチル-2-ブテン-1, 4-ジイル基、イソプロペニルエチレン基および 1-メチル-1-ビニルエチレン基からなる群より選ばれる少なくとも一種以上の基である。またブタジエンに由来する単位はビニルエチレン基および/または 2-ブテン-1, 4-ジイル基である。

イソブレン/ブタジエン共重合体ブロックにおけるそれらの基の割合は特に制限されるものではない。また、水添イソブレン/ブタジエン共重合体ブロック (q 5) において、ブタジエンに由来する単位とイソブレンに由来する単位とは、ランダム状、ブロック状、テーパーブロック状の何れの配置形態のものを使用することができる。

【0077】芳香族ビニル系ブロック (Q α) の構成ブロックとなり得るポリブタジエンブロック (q 2)、ポリイソブレンブロック (q 3)、ポリブタジエンブロック (q 4) およびイソブレン/ブタジエン共重合体ブロック (q 5) では、上記のように、その炭素-炭素二重結合の一部が水素添加されていても、または全部が完全に水素添加されていてもよい。

【0078】更に好ましい芳香族ビニル系ブロック (Q α) としては、芳香族ビニル系ブロック (Q α) の全体において、ブタジエン単位および/またはイソブレン単位における炭素-炭素間二重結合の 50 モル%以上が水素添加されている芳香族ビニル系ブロックを挙げることができる。より好ましくはかかる炭素-炭素間二重結合の 80 モル%以上、特に 90 モル%以上が水素添加されている芳香族ビニル系ブロック共重合体である。その理由としては長期特性や耐油性の向上を挙げることができる。

【0079】また、本発明の C 成分の芳香族ビニル系ブロック (Q β) におけるポリイソブチレンブロック (q d) はイソブチレン単位から主としてなる重合体ブロックである。

【0080】本発明の C 成分では、芳香族ビニル系ブロック (Q α) における {重合体ブロック (q 1) の合計含有量} : {重合体ブロック (q 2 および q b) の合計含有量}、および芳香族ビニル系ブロック (Q β) における {重合体ブロック (q c) の合計含有量} : {重合体ブロック (q d) の合計含有量} はそれぞれ、1 : 9 ~ 9 : 1 (重量比) の範囲であることが好ましく、2 : 8 ~ 7 : 3 (重量比) の範囲であることが特に好ましい。

【0081】また、本発明の C 成分の芳香族ビニル系ブロック (Q α) における重合体ブロック (q 1)、芳香族ビニル系ブロック (Q β) における重合体ブロック (q c) は、それぞれ、その数平均分子量が 2, 500 ~ 50, 000 の範囲にあるのが好ましい。また、芳香族ビニル系ブロック (Q α) における重合体ブロック (q 2 または q b) および、芳香族ビニル系ブロック (Q β) におけるポリイソブチレンブロック (q d) の数平均分子量はそれぞれ 10, 000 ~ 100, 000 の範囲にあるのが好ましい。また、本発明の C 成分は、1 種または 2 種以上の芳香族ビニル系ブロック (Q α) を有していても、および/または 1 種または 2 種以上の芳香族ビニル系ブロック (Q β) を有していてもよい。

【0082】本発明のブロック共重合体 (C 成分) は、

数平均分子量が14,000~300,000の範囲であることが好ましく、20,000~200,000の範囲であることがより好ましい。尚、ここで数平均分子量とは、GPC測定により標準ポリスチレンを基準に算出された値をいう。またC-1成分とC-2成分との比率は、重量比で9:1~1:9であり、好ましくは8:2~2:8の範囲である。かかる比率が重量比で9:1~1:9の範囲を外れる場合には、芳香族ポリエステル中における分散が不均一となり耐衝撃性に劣る場合があるか、またはC-2成分による効果が低下し耐衝撃性が低下する場合がある。

【0083】本発明のC成分の製造方法は特に制限されない。例えば、C-1成分を構成するポリエステル樹脂、およびかかるポリエステル樹脂と反応し得る官能基（例えば分子鎖末端に水酸基）を分子中に有する芳香族ビニル（水添）共役ジエン型ブロック共重合体を溶融条件下で混練し、続いて固相重合し、その結果得られるポリエステル反応生成物からC成分を抽出・回収する製造方法が好ましい方法として挙げられる。他の方法としては、芳香族ジカルボン酸誘導体とジオール、およびポリエステル樹脂と反応し得る官能基を有する芳香族ビニル（水添）共役ジエン型ブロック共重合体とをエステル交換触媒の存在下でエステル交換反応し、または更に固相重合する方法が挙げられる。

【0084】上記の製造方法において、C-1成分を構成するポリエステル樹脂とC-2成分を構成する芳香族ビニル（水添）共役ジエン型ブロック共重合体との溶融混練は、単軸押出機、2軸押出機、ニーダー、バンバリーミキサーなどの溶融混練装置を用いて行うことができる。溶融混練の条件は、使用するポリエステル樹脂や芳香族ビニル（水添）共役ジエン型ブロック共重合体の種類、装置の種類などに応じて適宜選択することができるが、通常、180~300℃の温度で3~15分間程度行うとよい。また、溶融混練後の固相重合は、ポリエステル樹脂と芳香族ビニル（水添）共役ジエン型ブロック共重合体との溶融混練により得られた樹脂を固化し、粒状化した後、それを適当な固相重合反応装置に移し、予備処理として120~180℃の温度下で乾燥や結晶化などを行い、ついで固相重合させることにより行うことができる。固相重合反応は、通常、ポリエステル樹脂の融点よりも5~60℃程度低い温度に保ちながら、不活性気流下または真空中で行うとよい。固相重合はパッチ方式、または連続方式の何れで行ってもよく、固相重合反応装置における滞留時間や処理時間などを適宜調節することによって、所望の重合度および反応率とすることができる。

【0085】上記において、固相重合により得られるポリエステル反応生成物からのC成分の抽出・回収は、例えばポリエステル反応生成物をヘキサフルオロイソプロパノール/クロロホルム混合溶媒に溶解させ、その溶液

をテトラヒドロフラン中に注入して沈殿を生成させ、その沈殿物を回収し未反応の芳香族ビニル（水添）共役ジエン型ブロック共重合体を主として除去した後、かかる沈殿物をクロロホルムに溶解させ、そのクロロホルム溶液から不溶物を濾過などにより除去した後、そのクロロホルム溶液を濃縮、乾燥固化してC成分を固形分として回収する方法により行うことができる。

【0086】また、本発明のC成分の製造に用いる、ポリエステル樹脂と反応し得る官能基を分子中に有する芳香族ビニル（水添）共役ジエン型ブロック共重合体の官能基としては、ポリエステル樹脂と反応し得る官能基であれば特に制限されるものではない。例えば、水酸基、カルボキシル基、エステル基、アミド基、アミノ基、エポキシ基、チオール基、チオエステル基、2-オキサゾリン基などの環状イミノエーテル基、無水コハク酸-2-イル基、無水コハク酸-2,3-ジイル基などの酸無水物構造を有する基などを好ましく挙げることができる。B成分である芳香族ポリカーボネート樹脂に対する影響などを考慮すると、より好ましくは水酸基、カルボキシル基、エポキシ基、無水コハク酸-2-イル基である。ポリエステル樹脂と反応し得る官能基を有する芳香族ビニル（水添）共役ジエン型ブロック共重合体において、その官能基は、かかるブロック共重合体の分子主鎖や分子側鎖の途中または分子末端の何れに位置するものも使用できるが、分子末端に位置したものがより好ましい。また、該官能基の含有量は平均して1分子当たり0.5個以上であることが好ましく、0.7~1個であることがより好ましい。

【0087】かかる官能基を分子中に有する芳香族ビニル（水添）共役ジエン型ブロック共重合体の製造方法としては、例えばアニオンリビング重合において、重合完了後上記の官能基のいずれかを2個以上含有する化合物を添加することにより重合を停止する方法を挙げることができる。例えば、水酸基を分子鎖末端に導入する場合には、エチレングリコール、プロピレングリコール等を重合完了後に添加する方法を挙げることができる。

【0088】本発明はD成分として結晶核剤を含むものである。かかる結晶核剤としては公知の各種結晶核剤が使用できるが、より好ましくは本発明のA成分の溶融下において溶解しない成分からなる結晶核剤である。

【0089】A成分の溶融下において溶解しない結晶核剤としては、具体的には酸化チタン酸化亜鉛、酸化アンチモン、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、ハロサイトクレー、塩基性炭酸マグネシウム、シリカ、炭酸カルシウム、カオリナイト、マイカ、タルク、珪藻土、ドロマイト粉、アルミナ、ゼオライト、およびグラファイトなどの無機化合物からなる粒子；ポリスチレン架橋粒子、ポリメチルメタクリレート架橋粒子、およびシリコン架橋粒子などの架橋ポリマーからなる粒子；ポリテトラフルオロエチレン、ポリビニリデンフルオライド、ポリア

クリロニトリル樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、アラミド樹脂、および全芳香族ポリエステル樹脂などの耐熱性ポリマーからなる粒子などを挙げることができる。

【0090】これらの粒子は、粒子の表面を粒子内部の組成とは異なる化合物で被覆していても、各種の表面処理剤で被覆されたものであってもよい。表面処理剤としては、脂肪酸、樹脂酸、マレイン酸、ソルビン酸などの有機酸化合物、有機酸化合物と一価または多価アルコールとのエステル化合物、スルホン酸系の界面活性剤、有機チタネート系カップリング剤、有機アルミネート系カップリング剤、ホスフェート系カップリング剤、有機シラン系カップリング剤、およびポリブタジエンやポリイソブレンなどのジエン系ポリマーなどを挙げることができる。

【0091】本発明のD成分としてより好ましくは、無機化合物からなる粒子を挙げることができる。中でも酸化チタン、酸化ケイ素、炭酸カルシウム、カオリナイト、タルク、およびアルミナが好ましく、特に好ましくはタルクである。

【0092】更に本発明において好適なタルクとしては、平均粒径が $5\mu\text{m}$ 以下のものを挙げることができる。更に好ましくは平均粒径が $3\mu\text{m}$ 以下であり、特に好ましくは $2\mu\text{m}$ 以下のものを挙げることができる。下限としては $0.05\mu\text{m}$ を挙げることができる。したがって本発明のD成分としては特に好ましい結晶核剤として平均粒径が $0.05\sim 2\mu\text{m}$ のタルクを挙げることができる。

【0093】ここでタルクの平均粒径は、液相沈降法の1つであるX線透過法で測定されたD50（粒子径分布のメジアン径）をいう。かかる測定を行う装置の具体例としてはマイクロメリティックス社製Sedi graph 5100などを挙げることができる。

【0094】平均粒径が $3\mu\text{m}$ 以下、特に $2\mu\text{m}$ 以下の無機化合物からなる粒子を得るためには主として次の方法がある。第1に合成により製造される無機化合物の場合には、その合成方法や、合成条件の調整などによりその粒径を制御し、目的とする粒径の無機化合物からなる粒子を得ることができる。

【0095】第2に粉碎および分級により、目的とする粒径の無機化合物からなる粒子を得ることができる。粉碎方法および粉碎機としては各種のものが使用できる。粉碎機としては、高速回転ミル、ボールミル、媒体攪拌ミル、およびジェットミルなどを挙げることができる。

【0096】高速回転ミルとしては、例えばディスクミル、ピンミル、スクリーンミル、および遠心分級型ミルなどを挙げることができる。

【0097】ボールミルとしては、例えば転動ボールミル（ポットミル、チューブミル、コニカルミル、超臨界ミルなど）、振動ボールミル（円振動ミル、旋動振動ミル、遠心ミルなど）、および遊星ミル（垂直軸型、水平

軸型、ギヤレス型など）などを挙げることができる。

【0098】媒体攪拌ミルとしては、塔式粉碎機（タワーミル）、攪拌槽型ミル（攪拌バー型、高速回転円板型など）、流通管型ミル（垂直攪拌軸型、水平攪拌軸型など）、およびアニュラー型ミル（円筒型、円錐型など）を挙げることができる。

【0099】ジェットミルとしては、気流吸い込み式、ノズル中吸い込み式、衝突体衝突式、対向ジェット衝突式、および複合型などを挙げることができる。

10 【0100】その他のものとしては、乳鉢、らい解機、石臼型粉碎機などを挙げることができる。

【0101】 $3\mu\text{m}$ 以下の粒径を有する無機化合物からなる粒子を製造するためには、粉碎において粉碎助剤を添加することが好ましい。本発明において特に好適な $0.05\sim 2\mu\text{m}$ の径を有するタルクは、粉碎助剤を使用しないで得ることも可能であるが、より好ましくは粉碎助剤の存在下で製造したものである。助剤を使用した場合には、より粒径分布が狭いタルクを得ることが容易となる。

20 【0102】粉碎助剤としては液体助剤、気体助剤および固体助剤を挙げることができる。またこれらは2種以上を混合して使用することも可能である。液体助剤としては、例えばメタノールおよびエタノールなどのアルコール類、エタノールアミンなどのアミン類、プロピレングリコールおよびエチレングリコールなどのグリコール類、ドデシルアンモニウムクロリド、トリポリリン酸ナトリウム、各種界面活性剤、並びに水などを挙げることができる。

30 【0103】気体助剤としては、上記の液体助剤を気化して使用するもの、アセトン、および不活性ガスなどを挙げることができる。また固体助剤としては、ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸カルシウム、アミンアセテート、コロイド状シリカ、カーボンブラック、酢酸ナトリウム、リグニンスルホン酸ナトリウム、およびドライアイスなどを挙げることができる。上記の中でもタルクにおいては、水などの液体助剤を使用することが好ましい。

40 【0104】一方、分級により、粉碎された無機化合物から目的とする粒径のものを選択することも可能である。分級方法として各種のものが使用可能である。更に $3\mu\text{m}$ 以下の粒径を有する無機化合物からなる粒子を製造するために好ましい方法としては次のものを挙げることができる。例えば、インパクト型慣性力分級機（バリアブルインパクトターなど）、コアンダ効果利用型慣性力分級機（エルボージェットなど）、スパイラル気流型の遠心場分級機（多段サイクロンなど）、ヘリカル気流型の遠心場分級機のうち自由渦型で案内羽根付きのもの（マイクロブレックス、ディスパーションセパレーターなど）、ヘリカル気流型の遠心場分級機のうち強制渦型で分級室回転型のもの（アキュカット、ターボクラシファ

イアなど)、およびヘリカル気流型の遠心場分級機のうち強制渦型で回転羽根型のもの(ミクロンセパレーター、スーパーセパレーターなど)などを挙げることができる。またこれらの複合型などの使用も好ましいものである。

【0105】上記の分級方法は、本発明のD成分として特に好ましい平均粒径0.05~2 μ mのタルクにおいても使用することができる。

【0106】更に本発明のD成分は、造粒された形態で使用されることが好ましい。造粒していないD成分は微細でかさ高く、多くの空気を含んでいる。かかる状態で他の成分と熔融混練すると、含まれた空気の影響により、熔融混練の困難や樹脂の劣化を招く場合がある。

【0107】かかるD成分の造粒方法としては、バインダーを使用する場合と、実質的に使用しない場合がある。バインダーを使用する場合は、D成分をバインダーとなる樹脂などが溶解、または分散した液体中にD成分を混合し、かかる液体とD成分をスーパーミキサーなどの混合機で均一に混合し、その後場合によって乾燥する方法などが挙げられる。その他液体とD成分とを均一に混合し、造粒機を通して造粒し、その後場合によって乾燥する方法なども挙げられる。

【0108】バインダーを使用しない場合は、脱気圧縮の方法が挙げられ、例えば真空状態で脱気しながらブリケットマシンなどでローラー圧縮する方法などを代表例としてあげることができる。一方で特に水などの粉碎助剤を使用して粉碎された無機化合物の場合には、圧縮による方法だけでなく転動造粒や凝集造粒の方法も好ましい。更にその後乾燥処理をして十分に水などの成分を取り除いたものを好ましく使用することができる。

【0109】本発明のD成分として特に好ましい平均粒径0.05~2 μ mのタルクにおいても、造粒されたものの使用がより好ましい。すなわちかかるタルクの好ましいものとしては、水と粉碎されたタルクの混合物からなるスラリーを、転動造粒や圧縮造粒などの方法で造粒し、その後乾燥した造粒品を挙げることができる。かかるタルクの具体的な事例としては、イタリア国IMI-FAB I社で製造されているHiTalc HTP ultra 10C、およびHiTalc HTP ultra 5Cなどを挙げることができる。

【0110】その他好ましいタルクとして、具体的な事例としては日本タルク(株)製SG2000、およびSG1000などを挙げることができる。

【0111】次に本発明の熱可塑性樹脂組成物の組成割合について説明する。本発明は上記A成分50~99重量部、B成分1~50重量部の合計100重量部に対し、C成分0.5~30重量部、およびD成分0.1~20重量部を含んでなる熱可塑性樹脂組成物である。

【0112】A成分とB成分の合計100重量部におい

て、A成分が50重量部未満の場合(B成分が50重量部を超える場合)には、十分な耐熱性が達成できない。一方A成分が99重量部を超える場合(B成分が1重量部未満の場合)には、耐衝撃性や寸法安定性の点で好ましくない。好ましくはA成分とB成分の合計100重量部において、A成分が60~95重量部、B成分が5~40重量部、より好ましくはA成分が70~95重量部、B成分が5~30重量部、更に好ましくはA成分が80~95重量部、B成分が5~20重量部である。

【0113】またC成分がA成分とB成分の合計100重量部に対して、0.5重量部未満の場合には、耐衝撃性が不十分となる場合がある。一方30重量部を超える場合には、耐熱性が不十分となる場合がある。更にD成分が、A成分とB成分の合計100重量部に対して、0.1重量部未満の場合には、耐熱性の点で不十分な場合がある。一方20重量部を超える場合には、耐衝撃性の点で不十分な場合がある。

【0114】C成分とD成分の好ましい範囲は次のとおりである。C成分は、A成分とB成分の合計100重量部に対し、好ましくは1~25重量部、より好ましくは3~20重量部、更に好ましくは5~15重量部である。D成分はA成分とB成分の合計100重量部に対し、好ましくは0.5~15重量部、より好ましくは0.5~10重量部、更に好ましくは1~8重量部である。

【0115】本発明では、E成分として更に芳香族ビニル(水添)共役ジエン型ブロック共重合体を含むことができ、その組成割合としてはA成分およびB成分の合計100重量部に対し、0.5~20重量部を含んでなることが好ましい。より好ましくはA成分およびB成分の合計100重量部に対し1~15重量部、更に好ましくは3~10重量部である。上記範囲においては、耐衝撃性の更なる向上と、耐熱性の良好なバランスを得ることが可能である。

【0116】上記E成分としては各種のものが使用できる。また芳香族ビニル(水添)共役ジエン型ブロック共重合体とは、C-2成分の場合と同様に水添していない共役ジエン型ブロックおよび水添された共役ジエン型ブロックのいずれも選択でき、また部分水添共役ジエン型ブロックも選択できる。更に共役ジエンモノマー以外のモノマーを使用した場合であっても、得られたポリマーが共役ジエンポリマーや水添共役ジエンポリマーと同一の構造となる場合も含む。

【0117】E成分としてはC-2成分と同様のものが使用できる。したがってC-2成分と同種のものも使用可能であるし、また異種のものを使用することも可能である。異種の場合とは、例えばC-2成分がスチレン-水添(ブタジエン-イソプレン)-スチレンブロックであり、E成分がスチレン-水添イソプレン-スチレンブロック共重合体などの場合を挙げることができる。

【0118】E成分において、芳香族ビニル単量体と共役ジエン型化合物との共重合（重量）比は、芳香族ビニル単量体／共役ジエン型化合物が5／95～80／20の範囲であり、好ましくは5／95～60／40、より好ましくは10／90～40／60の範囲である。また、これらブロック共重合体の分子構造は、直鎖状のものが好ましい。

【0119】更にE成分の分子量は、芳香族ポリエステル樹脂や芳香族ポリカーボネート樹脂との相溶性の点から特定の範囲であるものが好ましい。すなわち30℃、15重量％トルエン溶液における溶液粘度が20mPa・sを下限とし、上限としては30℃、10重量％トルエン溶液における溶液粘度が7,000mPa・sであるものであり、好ましくは30℃、10重量％トルエン溶液における溶液粘度が20mPa・sを下限とし、上限としては30℃、10重量％トルエン溶液における溶液粘度が2,000mPa・sであるものである。

【0120】本発明のC-2成分やE成分に用いられる芳香族ビニル単量体としては、スチレン、 α -メチルスチレン、 o -メチルスチレン、 p -メチルスチレン、ビニルキシレン、エチルスチレン、ジメチルスチレン、 p -tert-ブチルスチレン、ビニルナフタレン、メトキシスチレン等のスチレン誘導体を挙げることができ、中でもスチレンおよび α -メチルスチレンが好ましく、特に好ましくスチレンである。尚、これらは単独または2種以上のいずれも用いることができる。さらに必要に応じて、これら芳香族ビニル単量体と共重合可能な他のビニル単量体も使用することができる。

【0121】本発明のC-2成分やE成分に用いられる共役ジエン化合物としては、ブタジエン、イソプレン、1,3-ペンタジエン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、3-ブチル-1,3-オクタジエン、フェニル-1,3-ブタジエン等を挙げることができ、特にブタジエン、イソプレンおよびこれらの組み合わせが好ましい。尚、これらは単独または2種以上のいずれも用いることができる。

【0122】本発明においては、かかる共役ジエン化合物から得られる重合体ブロックを水素添加せず、また部分水素添加（部分水添）して使用することが可能である。かかる使用は目的に応じて適宜選択することが可能であるが、より好ましくは共役ジエン化合物から得られる重合体ブロックを部分水添したものを使用することが好ましい。かかる場合には耐熱性においてより良好な特性が得られるからである。

【0123】芳香族ビニル共役ジエンブロック共重合体は、ブチルリチウム、スチリルリチウム等のアルキルリチウムを触媒として、共役ジエンおよびスチレンの単量体をそれぞれ順次重合する方法、あるいは単量体ごとに別々に重合反応を行い、得られた重合体を2官能性カップリング剤などで結合する方法等により得ることが

きる。

【0124】更に部分水添をした芳香族ビニル共役ジエンブロック共重合体は、水添前の芳香族ビニル共役ジエンブロック共重合体をニッケル、パラジウム、白金、ルテニウム等の金属をカーボン、アルミナまたは珪藻土等の微小表面積を有する材料に担持させたもの、ラネーニッケル、漆原ニッケル等の不均一系触媒、または遷移金属化合物と、アルミニウム、アルカリ土類金属、アルカリ金属等のアルキル化物との組み合わせによるチーグラー触媒等の均一系触媒を用い、20～200℃の条件下、0.01～20MPaの水素ガスと0.1～100時間接触させる方法を挙げることができる。かかる水添反応後、常法により反応生成物が触媒を分離、除去することにより部分水添した芳香族ビニル共役ジエンブロック共重合体を得ることができる。

【0125】本発明のE成分としては、例えば（水添）スチレン-ブタジエンブロック共重合体（（水添）S B）、（水添）スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体（（水添）S B S）、（水添）スチレン-イソプレンブロック共重合体（（水添）S I）、（水添）スチレン-イソプレン-スチレンブロック共重合体（（水添）S I S）、（水添）スチレン-（ブタジエン/イソプレン）-スチレンブロック共重合体（（水添）S B I S）、スチレン-イソプレン共重合体（S I B）、スチレン-イソブチレン-スチレン共重合体（S I B S）などの樹脂、またはこれらの混合物が挙げられる（ここで（水添）は水添されていないものまたは水添されたもののいずれをも意味する）。これらのうち耐熱性および耐衝撃性の点から水添S B S、水添S I S、水添S B I Sが好ましく、特に1,2-結合量が30～80モル％である水添ポリブタジエンブロックを有する水添S B S、水添S I S、1,3-ブタジエン/イソプレンのモル比が30/70～70/30である水添（イソブレン/1,3-ブタジエン）ブロックを有する水添S B I Sが好ましい。

【0126】尚、E成分は、上記に代表されるジブロック、トリブロック、すなわちブロック数が2または3の場合のみならず、4以上のブロック数のものを使用することも可能であり、好ましくは13以下のブロック数を有するものである。またブロック数が奇数である場合には、芳香族ビニルブロックがブロック共重合体の分子鎖の両端を形成するものが好ましい。

【0127】本発明の熱可塑性樹脂組成物には、更に導電性フィラー（F成分）を含むことが好ましい。本発明の熱可塑性樹脂組成物の主たる目的であるオンライン塗装可能な自動車の外装材料においては、静電塗装のため通常ある程度の導電性が必要とされるからである。

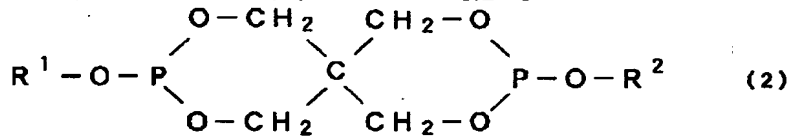
【0128】ここで導電性フィラーとは、その体積固有抵抗値が1 Ω ・m以下のフィラーをいう。かかる導電性フィラーとしては、金属系導電性フィラー、金属酸化物

などの非金属系導電性フィラー、およびカーボン系導電性フィラーなどを挙げることができる。

【0129】金属系導電性フィラーとしては、アルミニウム、銅、鉄、ニッケル、銀などの各種金属の粉末やフレークを挙げることができる。更にこれらの金属を蒸着やメッキなどの方法により各種フィラーの表面に被覆したのも使用可能である。例えばガラス短繊維、ガラスフレーク、炭素短繊維、マイカ、ワラストナイトなどの表面にニッケル、銅、金、銀などを被覆したものを挙げることができる。

【0130】非金属系導電性フィラーとしては、酸化スズや酸化亜鉛などの粉末を挙げることができる。更に酸化スズなどの微粒子を他の金属酸化物の表面に被覆したタイプのものを挙げることができる。例えばアルミニウム基体の表面に酸化亜鉛を被覆したもの、酸化チタンの表面に酸化スズを被覆したもの、ホウ酸アルミニウムの表面に酸化スズを被覆したもの、チタン酸カリウムの表面に酸化スズを被覆したものなどを挙げることができる。

【0131】更にカーボン系導電性フィラーとしては、カーボンブラック（導電性オイルファーネスブラック（特にケッチェンブラックなど）、チャンネルブラック、ランプブラック、アセチレンブラック、サーマルブラックなど）、グラファイト、カーボン繊維などを挙げることができる。カーボン繊維としては、その直径が1



【0137】【式（2）中R¹、R²はそれぞれ水素、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基ないしアルキルアリール基、炭素数7～30のアラルキル基、炭素数4～20のシクロアルキル基、炭素数15～25の2-（4-オキシフェニル）プロピル置換アリール基を示す。尚、シクロアルキル基およびアリール基は、アルキル基で置換されていないもの、またはアルキル基で置換されているもののいずれも選択できる。】で表わされるホスファイト化合物を挙げることができる。

【0138】かかるホスファイト化合物の好ましい具体例としては、ジステアリルペンタエリスリトールジホスファイト、ビス（2，4-ジ-tert-ブチルフェニル）ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス（2，6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェニル）ペンタエリスリトールジホスファイト、フェニルビスフェノールAペンタエリスリトールジホスファイト、ジシクロヘキシルペンタエリスリトールジホスファイトなどが挙げられ、好ましくはジステアリルペンタエリスリトールジホスファイト、ビス（2，4-ジ-tert-ブチル

μm以下となる極細径の炭素繊維が耐衝撃性の点から好ましい。かかるカーボン繊維は気相成長法、および芳香族スルホン酸塩のホルマリン縮合物を不融化工程を経ないで紡糸および炭化する方法により製造することができる。

【0132】上記の中でも、耐衝撃性と導電性の両立の点からアセチレンブラックおよびケッチェンブラックから選択される少なくとも1種のカーボン系導電性フィラーがより好ましい。

10 【0133】F成分の導電性フィラーはA成分およびB成分の合計100重量部に対し、0.1～20重量部含んでなるものが好ましく、より好ましくは0.5～10重量部、更に好ましくは1～5重量部である。

【0134】本発明の熱可塑性樹脂組成物には、芳香族ポリエステル樹脂と芳香族ポリカーボネート樹脂とのエステル交換反応を抑制するために、リン化合物からなる安定剤を含んでいることが好ましい。かかるリン化合物からなる安定剤としては各種ホスファイト化合物、ホスホナイト化合物、およびホスフェート化合物などを好ましく挙げることができる。

【0135】ホスファイト化合物としては、好ましくは下記一般式（2）で表わされる化合物を挙げることができる。

【0136】

【化2】

フェニル）ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス（2，6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェニル）ペンタエリスリトールジホスファイトを挙げることができる。かかるホスファイト化合物は1種、または2種以上を併用することができる。

【0139】更に他のホスファイト化合物としては、トリス（ジエチルフェニル）ホスファイト、トリス（ジイソプロピルフェニル）ホスファイト、トリス（ジ-n-ブチルフェニル）ホスファイト、トリス（2，4-ジ-tert-ブチルフェニル）ホスファイト、トリス（2，6-ジ-tert-ブチルフェニル）ホスファイト、トリス（2，6-ジ-tert-ブチルフェニル）ホスファイトなどが挙げられる。

【0140】更に他のホスファイト化合物としては二価フェノール類と反応し環状構造を有するものも使用できる。例えば、2，2'-メチレンビス（4，6-ジ-tert-ブチルフェニル）（2，4-ジ-tert-ブチルフェニル）ホスファイト、2，2'-メチレンビス（4，6-ジ-tert-ブチルフェニル）（2-tert-ブチル-4-メチルフェニル）ホスファイト、

2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェニル)(2-tert-ブチル-4-メチルフェニル)ホスファイト、2, 2'-エチリデンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェニル)(2-tert-ブチル-4-メチルフェニル)ホスファイトなどを挙げることができる。

【0141】ホスフェート化合物としては、トリブチルホスフェート、トリメチルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリクロルフェニルホスフェート、トリエチルホスフェート、ジフェニルクレジルホスフェート、ジフェニルモノオルソキセニルホスフェート、トリブトキシエチルホスフェート、ジブチルホスフェート、ジオクチルホスフェート、ジイソプロピルホスフェートなどを挙げることができ、好ましくはトリフェニルホスフェート、トリメチルホスフェートである。

【0142】ホスホナイト化合物としては、テトラキス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)-4, 4'-ビフェニレンジホスホナイト、テトラキス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)-4, 3'-ビフェニレンジホスホナイト、テトラキス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)-3, 3'-ビフェニレンジホスホナイト、テトラキス(2, 6-ジ-tert-ブチルフェニル)-4, 4'-ビフェニレンジホスホナイト、テトラキス(2, 6-ジ-tert-ブチルフェニル)-4, 3'-ビフェニレンジホスホナイト、テトラキス(2, 6-ジ-tert-ブチルフェニル)-3, 3'-ビフェニレンジホスホナイト、ビス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)-4-フェニル-フェニルホスホナイト、ビス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)-3-フェニル-フェニルホスホナイト、ビス(2, 6-ジ-n-ブチルフェニル)-3-フェニル-フェニルホスホナイト、ビス(2, 6-ジ-tert-ブチルフェニル)-4-フェニル-フェニルホスホナイト、ビス(2, 6-ジ-tert-ブチルフェニル)-3-フェニル-フェニルホスホナイト等があげられ、テトラキス(ジ-tert-ブチルフェニル)-ビフェニレンジホスホナイト、ビス(ジ-tert-ブチルフェニル)-フェニル-フェニルホスホナイトが好ましく、テトラキス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)-ビフェニレンジホスホナイト、ビス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)-フェニル-フェニルホスホナイトがより好ましい。かかるホスホナイト化合物は上記アルキル基が2以上置換したアリール基を有するホスファイト化合物との併用可能であり好ましい。

【0143】リン化合物からなる安定剤としては、ホスファイト化合物またはホスホナイト化合物と、ホスフェート化合物を併用して使用することが好ましい。またリン化合物からなる安定剤の組成割合としては、A成分とB成分の合計100重量部に対して、0.001~2重

量部が好ましく、より好ましくは0.005~1重量部、更に好ましくは0.01~1重量部、特に好ましくは0.01~0.5重量部である。

【0144】更に本発明の熱可塑性樹脂組成物には、酸化防止剤、紫外線吸収剤、または光安定剤などを長期間における特性の劣化を抑制するために含むことができる。

【0145】酸化防止剤としては、フェノール系酸化防止剤、イオウ系酸化防止剤などを挙げることができる。フェノール系酸化防止剤としては種々のものを使用することができる。

【0146】フェノール系酸化防止剤の具体例としては、例えばn-オクタデシル-β-(4'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert-ブチルフェニル)プロピオネート、2-tert-ブチル-6-(3'-tert-ブチル-5'-メチル-2'-ヒドロキシベンジル)-4-メチルフェニルアクリレート、3, 9-ビス[2-[3-(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ]-1, 1, -ジメチルエチル]-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5, 5]ウンデカン、およびテトラキス[メチレン-3-(3', 5'-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタンなどを好ましく挙げることができ、n-オクタデシル-β-(4'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert-ブチルフェニル)プロピオネートをより好ましく挙げることができる。

【0147】本発明のイオウ系酸化防止剤の具体例としては、ジラウリル-3, 3'-チオジプロピオン酸エステル、ジトリデシル-3, 3'-チオジプロピオン酸エステル、ジミリスチル-3, 3'-チオジプロピオン酸エステル、ジステアリル-3, 3'-チオジプロピオン酸エステル、ラウリルステアリル-3, 3'-チオジプロピオン酸エステル、ペンタエリスリトールテトラ(β-ラウリルチオプロピオネート)エステル、ビス[2-メチル-4-(3-ラウリルチオプロピオニルオキシ)-5-tert-ブチルフェニル]スルフィド、オクタデシルジスルフィド、メルカプトベンズイミダゾール、2-メルカプト-6-メチルベンズイミダゾール、1, 1'-チオビス(2-ナフトール)などを挙げることができる。より好ましくは、ペンタエリスリトールテトラ(β-ラウリルチオプロピオネート)エステルを挙げることができる。

【0148】紫外線吸収剤としては、例えば2-ヒドロキシ-4-n-ドデシルオキシベンゾフェノン、2, 2'-ジヒドロキシ-4, 4'-ジメトキシベンゾフェノン、ビス(5-ベンゾイル-4-ヒドロキシ-2-メトキシフェニル)メタンなどに代表されるベンゾフェノン系紫外線吸収剤を挙げることができる。

【0149】また紫外線吸収剤としては例えば2-

(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert-アミルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ビス(α, α'-ジメチルベンジル)フェニル)ベンゾトリアゾール、2, 2'-メチレンビス[4-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)-6-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)フェノール]、メチル-3-[3-tert-ブチル-5-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-ヒドロキシフェニル]プロピオネート-ポリエチレングリコールとの縮合物に代表されるベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤を挙げることができる。

【0150】更に紫外線吸収剤としては例えば、2-(4, 6-ジフェニル-1, 3, 5-トリアジン-2-イル)-5-ヘキシルオキシフェノール、2-(4, 6-ビス(2, 4-ジメチルフェニル)-1, 3, 5-トリアジン-2-イル)-5-ヘキシルオキシフェノールなどのヒドロキシフェニルトリアジン系化合物を挙げることができる。

【0151】またビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)セバケート、テトラキス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)-1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボキシレート、テトラキス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)-1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボキシレート、ポリ〔[6-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)アミノ-1, 3, 5-トリアジン-2, 4-ジイル]〔(2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジル)イミノ〕ヘキサメチレン〔(2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジル)イミノ〕〕、ポリメチルプロピル3-オキシ〔4-(2, 2, 6, 6-テトラメチル)ピペリジニル〕シロキサンなどに代表されるヒンダードアミン系の光安定剤も含むことができ、かかる光安定剤は上記紫外線吸収剤や各種酸化防止剤との併用において、耐候性などの点においてより良好な性能を発揮する。

【0152】フェノール系酸化防止剤、またはイオウ系酸化防止剤の組成割合はそれぞれA成分とB成分の合計100重量部に対して、0.001~2重量部が好ましく、より好ましくは0.005~1重量部、更に好ましくは0.01~1重量部、特に好ましくは0.01~0.5重量部である。

【0153】また紫外線吸収剤、光安定剤の組成割合は、それぞれA成分とB成分の合計100重量部に対して、0.001~2重量部が好ましく、より好ましくは0.005~1重量部、更に好ましくは0.01~1重量部、特に好ましくは0.01~0.5重量部である。

【0154】本発明の熱可塑性樹脂組成物は離型剤を含むことができる。かかる離型剤としては公知のもの

が使用できる。例えば、飽和脂肪酸エステル、不飽和脂肪酸エステル、ポリオレフィン系ワックス(ポリエチレンワックス、1-アルケン重合体など。酸変性などの官能基含有化合物で変性されているものも使用できる)、フッ素化合物(ポリフルオロアルキルエーテルに代表されるフッ素オイルなど)、パラフィンワックス、蜜蝋などを挙げることができる。

【0155】好ましい離型剤としては飽和脂肪酸エステルが挙げられ、例えばステアリン酸のモノグリセリド、ジグリセリド、トリグリセリドなどのグリセリン脂肪酸エステル類、デカグリセリンデカステアレートおよびデカグリセリントラステアレート等のポリグリセリン脂肪酸エステル類、ステアリン酸ステアレートなどの低級脂肪酸エステル類、セバシン酸ベヘネートなどの高級脂肪酸エステル類、ペンタエリスリトールテラステアレートなどのエリスリトールエステル類が使用される。離型剤はA成分とB成分の合計100重量部に対して、0.001~2重量部が好ましく、より好ましくは0.005~1重量部、更に好ましくは0.01~1重量部、特に好ましくは0.01~0.5重量部である。

【0156】本発明の熱可塑性樹脂組成物には、本発明の効果を損なわない範囲において、帯電防止剤を含んでもよい。かかる帯電防止剤としては、例えばポリエーテルエステルアミド、グリセリンモノステアレート、ドデシルベンゼンスルホン酸アンモニウム塩、ドデシルベンゼンスルホン酸ホスホニウム塩、無水マレイン酸モノグリセリド、無水マレイン酸ジグリセリド等が挙げられる。かかる帯電防止剤の組成割合は、A成分およびB成分の合計100重量部に対して0.5~20重量部が好ましい。

【0157】本発明の熱可塑性樹脂組成物には、本発明の効果を損なわない範囲において、他の樹脂を含んでもよい。他の樹脂としては、例えば、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリフェニレンスルフィド樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン樹脂、ポリスチレン、アクリロニトリルスチレン共重合体等のスチレン系樹脂、ポリメタクリレート樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂などの樹脂が挙げられる。

【0158】更に、本発明の熱可塑性樹脂組成物には、本発明の効果を損なわない範囲において、その他各種添加剤を含むものであってもよい。その他各種添加剤としては、例えば補強剤(マイカ、ワラストナイト、ガラス繊維、ガラスビーズ、ガラスバルーン、ミルドファイバー、ガラスフレーク、アラミド繊維、ポリアリレート繊維、各種ウイスキーなど)、難燃剤(ハロゲン系、リン酸エステル系、金属塩系、赤リン、シリコン系、金属水和物系などであり、滴下防止剤も含む)、滑剤、着色剤

(有機染料、有機顔料、無機顔料など)、蛍光増白剤、蓄光顔料、蛍光染料、流動改質剤、無機および有機の抗菌剤、光触媒系防汚剤、グラフトゴムに代表される衝撃改質剤、赤外線吸収剤、フォトクロミック剤などを挙げることができる。

【0159】本発明の熱可塑性樹脂組成物を製造するには、任意の方法が採用される。例えばA成分～D成分および任意に他の成分を予備混合し、その後熔融混練し、ペレット化する方法を挙げることができる。予備混合の手段としては、V型ブレンダー、ヘンシェルミキサー、メカノケミカル装置、押出混合機などを挙げることができる。予備混合においては場合により押出造粒器やブリケットマシンなどにより造粒を行うこともできる。予備混合後、ベント式二軸ルーダーに代表される熔融混練機で熔融混練、およびペレタイザー等の機器によりペレット化する。

【0160】他に、A成分～D成分および任意に他の成分を予備混合することなく、それぞれ独立に二軸ルーダーに代表される熔融混練機に供給する方法も取ることができる。またA成分～D成分および任意の他の成分のうち一部の成分を予備混合した後、残りの成分と独立に熔融混練機に供給する方法が挙げられる。予備混合の手段や造粒に関しては、上記と同様である。

【0161】またC成分としてA成分およびE成分の一部を含んだ混合物を使用することが、経済的な面から好ましいといえる。尚、配合する成分に液状のものがある場合には、熔融混練機への供給にいわゆる液注装置、または液添装置を使用することができる。

【0162】更に本発明の熱可塑性樹脂組成物を製造する場合には、熔融混練前にA成分、およびB成分に含まれる水分が少ないことが好ましい。したがって各種熱風乾燥、電磁波乾燥、真空乾燥などの方法により、乾燥されたA成分またはB成分を熔融混練することが好ましい。一方熔融混練中にベント吸引は、あまり真空度を高くしないで行うことが好ましい。より好ましくは大気圧に近い状態で行う方法である。また窒素ガスなどを循環させながら揮発分を系外に排出する方法などともとることができる。

【0163】本発明の熱可塑性樹脂組成物は通常かかるペレットを射出成形して成形品を得ることにより各種製品を製造することができる。かかる射出成形においては、通常のコールドランナー方式の成形法だけでなく、ランナーレスを可能とするホットランナーによって製造することも可能である。また射出成形においても、通常の成形方法だけでなくガスアシスト射出成形、射出圧縮成形、超高速射出成形等を使用することができる。

【0164】また本発明の熱可塑性樹脂組成物は、押出成形により各種異形押出成形品、シート、フィルムなどの形で使用することもできる。またシート、フィルムの成形にはインフレーション法などが使用可能である。更

に特定の延伸操作をかけることにより熱収縮チューブとして成形することも可能である。また本発明の熱可塑性樹脂組成物を熔融混練することなく回転成形により成形品とすることも可能である。更にブロー成形により各種中空成形品を得ることも可能である。

【0165】

【発明の実施の形態】〔実施例1～16、比較例1～4〕以下に実施例をあげて本発明を更に詳細に説明する。実施例および比較例は、表1～3記載の各成分を表記載の配合割合で、120℃で5時間熱風乾燥したA成分、B成分以外の他の成分を櫛歯付きのタンブラーで均一に混合後、押出機の最後部である第1投入口から投入した。押出機は径30mmφのベント式二軸押出機（株）日本製鋼所TEX30XSST）を使用した。スクリュ構成はニーディングディスクから構成される混練ゾーンを通過した後、第2投入口から供給された材料がサイドフィーダーから供給され、その後更に混練ゾーンを通過する構成とした。第2投入口からは120℃で5時間乾燥したB成分、更に安定剤として旭電化工業（株）製アデカスタブPEP-8（A成分およびB成分の合計100重量部に対し）0.25重量部およびトリメチルホスフェート（大八化学工業（株）製TMP）0.025重量部をヘンシェルミキサーで均一に混合した混合物を投入した。投入は計量器〔（株）クボタ製CWF〕を用い、表1～3記載の割合となるようにして行われた。解放されたベント部分に1気圧よりやや高い圧力で放出された窒素ガスを送りこみながら押出を行った。押出はシリンダー温度およびダイス温度を270℃とし、スクリュ回転数を120rpm、および押出量15kg/hで行った。ストランドを水浴中で冷却後ペレタイザーによりカッティングを行い、ペレットを得た。

【0166】このペレットを110℃で6時間乾燥した後、射出成形機〔FANUC（株）製T-150D〕によりシリンダー温度270℃、金型温度80℃で所望の試験片を作成し、評価結果を表1～表3に示した。評価は下記の方法によった（尚、表1～表3中では上記安定剤の記載は省略した）。

【0167】（1）ヒートサグ試験

オンライン塗装時の耐熱性を評価するため、ヒートサグ試験を行った。試験はJIS K7195に従い次のように行った。長さ125mm×幅25mm×厚み3mmの成形品（成形後温度23℃、相対湿度50%RHの雰囲気下に24時間放置したもの）の一端25mm部分を担持し、195℃の雰囲気中の熱オープン中に30分間放置した。その後成形品を取出し、成形品の垂れ量をデジタルノギスを使用して測定した。かかる結果は5個のサンプルの平均値として算出した。ヒートサグの量が少ないものほど本発明の目的に対して好適である。

【0168】（2）ノッチ付きアイゾット衝撃強度（衝

撃強度)

ASTM D256により厚み3.2mmの試験片を用いノッチ側からおもりを衝撃させ衝撃値を測定した。温度23℃、および相対湿度50%RHの雰囲気下で試験を行った。測定温度として23℃、および-30℃の2点を測定した。尚、-30℃の測定は次のように行った。ステンレス容器を準備し、そこにポリエチレンビーズを充填した。更に試験片をかかすビーズ中に埋めた。これは熱伝導の偏りによる影響を低減するためである。このステンレス容器を-30℃の冷凍庫に保管し、試験片を-30℃とした。試験時には冷凍庫から試験片をすばやく取出し、衝撃試験機に装着し、試験を実施した。試験片の温度がほぼ-30℃の状態では試験されていることはサーモグラフィにより確認した。

【0169】(3) 面衝撃強度

長さ150mm×幅150mm×厚み2mmの平板成形品(成形後温度23℃、相対湿度50%RHの雰囲気下に24時間放置したもの)を用いて面衝撃試験を行った。試験条件は次のとおりである。すなわち温度23℃および相対湿度50%RHの雰囲気下、測定温度として23℃および-30℃の2点を測定した。また先端が半円状で半径6.35mm(1/4インチ)の打ち抜き用ポンチ、半径12.70mm(1/2インチ)の円形の受け台を使用し、打ち抜き速度7m/sの条件で行った。試験機として高速面衝撃試験機(島津製作所(株)製ハイドロショットHTM-1)を用いて、サンプル貫通破壊させる為に必要なエネルギー(J)を測定した。尚、-30℃での試験は(2)の耐衝撃性の場合と同様に、-30℃の冷凍庫の中のポリエチレンビーズに埋められた試験片をすばやく取出し、測定を行う方法により測定した。試験片の温度がほぼ-30℃の状態では試験されていることはサーモグラフィにより確認した。

【0170】(4) 荷重たわみ温度(HDT)

JIS K7207(1995年度版)に従って、荷重0.45MPaにて測定した。

【0171】なお、表中に記載の各成分を示す記号は下記の通りである。

(A成分)

PBT-1: ポリブチレンテレフタレート樹脂(帝人(株)製「TRB-PG」、35℃オルトクロルフェノール中での測定値から算出された固有粘度1.14)
PBT-2: ポリブチレンテレフタレート樹脂(帝人(株)製「TRB-QK」、35℃オルトクロルフェノール中での測定値から算出された固有粘度0.92)
PBT-3: ポリブチレンテレフタレート樹脂(帝人(株)製「TRB-H」、35℃オルトクロルフェノール中での測定値から算出された固有粘度0.875)

【0172】(B成分)

PC-1: ビスフェノールAとホスゲンより製造される粘度平均分子量30,000の直鎖状芳香族ポリカーボ

ネート樹脂パウダー(帝人化成(株)製「バンライトK-1300W」)

PC-2: ビスフェノールAとホスゲンより製造される粘度平均分子量22,400の直鎖状芳香族ポリカーボネート樹脂パウダー(帝人化成(株)製「バンライトL-1225WP」)

【0173】(C成分)

C-1: 本発明のC成分の他、A成分およびE成分を含む混合物(ポリブチレンテレフタレートブロックおよび水添SBISブロックを有するブロック共重合体35重量%、未反応のポリブチレンテレフタレート55重量%、および未反応の水添SBIS-OH10重量%からなる混合物。かかる混合物は下記の製法により得られたものである。)

すなわち、ポリブチレンテレフタレート樹脂(株)クラレ製「ハウザーS1000F」: 極限粘度 $[\eta] = 0.85$ 70重量部および水添SBIS-OH(片末端に水酸基を有するポリスチレンブロック(数平均分子量6,000)/1,3-ブタジエンとイソプレンの水添共重合体ブロック(数平均分子量28,000)/ポリスチレンブロック(数平均分子量6,000)とからなるトリブロック共重合体、水酸基含有量=0.8個/1分子、水素添加前のスチレン含有量=30重量%、1,3-ブタジエン/イソプレンのモル比=1/1、数平均分子量=40,000} 30重量部を予備混合し、二軸押出機(株)日本製鋼所製「TEX44C」を用いて250℃で熔融混練してペレットを製造した。このペレットを固相重合装置に移して、120℃で約4時間予備処理を行った。その後、固相重合装置内を26.7Paに減圧し、且つ200℃まで昇温することにより重合反応を開始させた。約14時間後に窒素ガスを反応装置内に導入して常圧に戻し反応生成物として目的とするブロック共重合体(C1)を含む混合物を得た。

【0174】C-2: 本発明のC成分の他、A成分およびE成分を含む混合物(ポリブチレンテレフタレートブロックおよび水添SIブロックを有するブロック共重合体35重量%、未反応のポリブチレンテレフタレート55重量%、および未反応の水添SI-OH10重量%からなる混合物。かかる混合物は下記の製法により得られたものである。)

すなわち、C-1で使用するSBIS-OHの代わりに水添SI-OH(ポリスチレンブロック末端に水酸基を有するポリスチレンブロック(数平均分子量10,000)/水素添加されたポリイソプレンブロック(数平均分子量20,000)からなるジブロック共重合体、水酸基含有量=0.8個/1分子、水素添加前のブロック共重合体におけるスチレン含有量=33重量%、数平均分子量=30,000)を用いC-1の場合と同様にしてブロック共重合体(C-2)を含有する固相重合反応生成物を得た。

【0175】(D成分)

D-1: 平均粒径0.5 μ mであり、造粒形態のタルク
(IMI FABICI社製HiTalc HTP ultra 5C)

D-2: 平均粒径2.1 μ mであり、造粒形態のタルク
(株)勝光山鉱業所ピクトライトTK-RC)

【0176】(E成分)

SEPS-1: スチレン含有量20重量%、30℃・10重量%のトルエン溶液における溶液粘度が1200m

Pa・sの水添スチレン-イソプレン-スチレンブロック共重合体(株)クラレ製「セプトン2005」)

【0177】(F成分)

F-1: カーボンブラック(アセチレンブラック、電気化学工業(株)製デンカブラック)

F-2: カーボンブラック(ケッチェンブラック、ライオン(株)製EC)

【0178】(その他)

R-1: IPN型複合ゴム(三菱レーヨン(株)製、メタブレンS-2001)

R-2: MBS樹脂(呉羽化学工業(株)製、BTA-712)

【0179】

【表1】

			単位	実施例								
				1	2	3	4	5	6	7	8	9
仕込み組成	A成分	PBT-1	重量部	60				60		65		
		PBT-2	"		60				60		65	
		PBT-3	"			60	60					65
	B成分	PC-1	"	15	15	15		15	15	10	10	10
		PC-2	"				15					
	C成分	C-1	"	10	10	10	10	10	10	10	10	10
		C-2	"									
	D成分	D-1	"	5	5	5	5			5	5	5
		D-2	"					5	5			
	E成分	SEPS-1	"	7	7	7	7	7	7	7	7	7
		F-1	"	3	3	3	3	3	3	3	3	
実組成	その他	F-2	"									3
		R-1	"									
		R-2	"									
	A成分			重量部	81.37	81.37	81.37	81.37	81.37	81.37	87.58	87.58
	B成分			"	18.63	18.63	18.63	18.63	18.63	18.63	12.42	12.42
	A成分とB成分の合計			"	100	100	100	100	100	100	100	100
	C成分			"	4.35	4.35	4.35	4.35	4.35	4.35	4.35	4.35
	D成分			"	6.21	6.21	6.21	6.21	6.21	6.21	6.21	6.21
	E成分			"	9.94	9.94	9.94	9.94	9.94	9.94	9.94	9.94
	その他(※1)			"	3.73	3.73	3.73	3.73	3.73	3.73	3.73	3.73
特性	ヒートサグ試験			mm	5.2	4.6	4.5	4.9	5.3	4.6	4.4	3.3
	衝撃強度	23℃	J/m	760	720	450	420	750	730	650	520	350
		-30℃	J/m	210	180	110	100	220	170	140	140	100
	面衝撃強度	23℃	J	35	35	33	30	35	34	32	31	25
		-30℃	J	28	28	27	25	27	28	25	25	20
	HDT			℃	152	148	149	152	151	150	155	165

※1 その他の成分には熱安定剤は含まない

【0180】

【表2】

			単位	実施例							
				10	11	12	13	14	15	16	
仕込み組成	A成分	PBT-1	重量部		60		68.5				
		PBT-2	n					68.5	65		
		PBT-3	n	65		65					65
	B成分	PC-1	n		15	10	9	9	12	12	
		PC-2	n	10							
	C成分	C-1	n	10	10	10	5	5	10		
		C-2	n								10
	D成分	D-1	n	5	3		5	5	5	5	
		D-2	n			3					
	E成分	SEPS-1	n	7	10	7	10	10	5	5	
		F-1	n	3	3	3	3	3	3	3	
	その他	F-2	n								
		R-1	n							3	3
		R-2	n								
実組成	A成分		重量部	87.58	81.37	87.58	88.79	88.79	85.45	85.45	
	B成分		n	12.42	18.63	12.42	11.21	11.21	14.55	14.55	
	A成分とB成分の合計		n	100	100	100	100	100	100	100	
	C成分		n	4.35	4.35	4.35	2.18	2.18	4.24	4.24	
	D成分		n	8.21	3.73	3.73	8.23	8.23	6.08	6.08	
	E成分		n	9.94	13.86	9.94	13.08	13.08	7.27	7.27	
	その他(※1)		n	3.73	3.73	3.73	3.74	3.74	3.64	3.64	
特性	ヒートサグ試験		mm	3.8	5.4	3.4	3.2	2.8	3.1	3.2	
	衝撃強度	23℃	J/m	380	780	580	580	530	620	610	
		-30℃	J/m	100	320	160	160	150	170	170	
	面衝撃強度	23℃	J	28	38	32	32	31	33	33	
		-30℃	J	24	29	26	27	26	28	28	
	HDT		℃	158	148	154	157	159	150	148	

※1 その他の成分には熱安定剤は含まない

【0181】

【表3】

			単位	比較例			
				1	2	3	4
仕込み組成	A成分	PBT-1	重量部		67	72	70
		PBT-2	"				
		PBT-3	"	63.5			
	B成分	PC-1	"	15	16.5	15	15
		PC-2	"				
	C成分	C-1	"		5		
		C-2	"				
	D成分	D-1	"	5			
		D-2	"				
	E成分	SEPS-1	"	13.5	8.5		
		F-1	"	3	3	3	3
	その他	F-2	"				
		R-1	"				
		R-2	"			10	12
実組成	A成分	重量部		80.89	80.87	82.78	82.35
	B成分	"		19.11	19.13	17.24	17.65
	A成分とB成分の合計	"		100	100	100	100
	C成分	"		0.00	2.03	0.00	0.00
	D成分	"		8.37	0.00	0.00	0.00
	E成分	"		17.20	10.43	0.00	0.00
	その他(※1)	"		3.82	3.48	14.94	17.65
特性	ヒートサグ試験		mm	6.8	10.2	10.3	12.5
	衝撃強度	23℃	J/m	240	690	560	590
		-30℃	J/m	90	190	180	190
	面衝撃強度	23℃	J	28	33	32	32
		-30℃	J	14	25	19	20
	HDT		℃	150	137	139	138

【0182】この表から、芳香族ポリエステル樹脂および芳香族ポリカーボネート樹脂を含んでなる樹脂組成物において、更に本発明のC成分およびD成分のいずれも含む熱可塑性樹脂組成物はヒートサグ量および耐衝撃特性、特に面衝撃強度に優れることがわかる。他のゴム成分で補強した場合にはこれらの特性は十分とはいえない

い。

【0183】

【発明の効果】本発明の熱可塑性樹脂組成物は、耐薬品性、耐熱性、低吸水性、衝撃強度、面衝撃強度に優れた、殊に車両用外装材料に必要なオンライン焼付け塗装に耐え得る耐熱性を有するものである。本発明の熱可塑

性樹脂組成物は車両用外装材料に好適なものである。更に上記特性を生かして各種の電子・電気機器、精密機械、機械装置、建材、搬送部材、雑貨などの用途におい

ても極めて有用なものであり、その奏する工業的効果は極めて大である。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁷

識別記号

F I

テ-マコ-ト' (参考)

C 0 8 L 53/02

C 0 8 L 53/02

69/00

69/00